



## Doctoral Thesis

# The phenyl-perfluorophenyl interaction as a supramolecular synthon for topochemical polymerizations

**Author(s):**

Xu, Rui

**Publication Date:**

2008

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005628114> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# **The Phenyl-Perfluorophenyl Interaction as a Supramolecular Synthron for Topochemical Polymerizations**

A dissertation submitted to  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ETH ZURICH

for the degree of  
**Doctor of Sciences**

Presented by

**Rui Xu**

M.Sc., Freie Universität Berlin

born 11.06.1978

citizen of P. R. China

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. A. Dieter. Schlüter, examiner  
Prof. Dr. Paul Smith, co-examiner  
Dr. W. Bernd Schweizer, co-examiner  
Dr. Holger Frauenrath, co-examiner

2008

## Abstract

This thesis reports the successful application of the phenyl-perfluorophenyl interaction as a supramolecular synthon for topochemical diacetylene and triacetylene polymerizations in the crystalline state.

Different types of monomers were designed and synthesized, all of which shared as important elements in their molecular structure *i)* a phenyl and/or perfluorophenyl group which served to assist in molecular co-assembly or self-assembly in the crystalline state; *ii)* a diacetylene or triacetylene moiety for the purpose of topochemical polymerizability; and *iii)* a flexible linker, e.g. an ester group, that connects the previous two parts. Thus, several alkylated and non-alkylated bis(benzoate)-, bis(perfluorobenzoate)-, as well as mixed benzoate/perfluorobenzoate-substituted diacetylenes and triacetylenes were prepared. The purpose of the alkyl chains in some derivatives was, on one hand, to investigate their compatibility with the phenyl-perfluorophenyl interaction in crystal engineering and, on the other hand, to increase the solubility of the generated polymers in case of a successful polymerization.

From an investigation of the obtained monomers' crystal structures, the phenyl-perfluorophenyl interaction can be considered to be a reliable "supramolecular synthon" in that *i)* the typical eclipsed face-to-face packing of the phenyl and perfluorophenyl was generally observed, *ii)* they helped to assemble crystals with a predictable placement of the acetylene moieties suitable for topochemical polymerizations, regardless of the number of conjugated triple bonds and the nature of the substituents.

The polymerization of the monomers also confirmed the essential role of the phenyl-perfluorophenyl interaction in organizing the monomers in the crystalline state. Thus, one strictly alternating poly(diacetylene) copolymer was obtained from a cocrystal of bis(benzoate)- and bis(perfluorobenzoate)-substituted diacetylene monomers, which is the first example of its kind. The phenyl-perfluorophenyl interaction did not only serve to preorganize the two different diacetylene monomers in an appropriate geometry; it also controlled the direction of polymerization. Furthermore, a new soluble poly(diacetylene) was obtained from a 4-dodecyloxybenzoyl-substituted and perfluorobenzoated monomer. In this example, the phenyl-perfluorophenyl interaction outperformed the influence of the dodecyloxy chains in crystal engineering, while the alkoxy chains substantially

improved the solubility of the obtained polymer. The structures of both polymers were unambiguously proved by NMR and Raman spectroscopy, as well as single-crystal X-ray analysis.

In addition to the investigations of the phenyl-perfluorophenyl interaction in the crystalline state, related oligo(ethylene oxide)-substituted diacetylene monomers were also prepared, aiming at one-dimensional self-assembly (and co-assembly) in aqueous solution followed by topochemical polymerization inside the self-assembled aggregates. However, it appears that, while the phenyl-perfluorophenyl interaction is reliable in crystal engineering, it is too weak to induce the formation of well-defined nanostructures in solution.

## Zusammenfassung

Diese Arbeit stellt die erfolgreiche Anwendung der Phenyl-Perfluorophenyl-Wechselwirkung als "supramolekulares Synthon" für die topochemische Polymerisation von Diacetylen- und Triacetylen-Monomeren in Kristallen vor.

Im Rahmen dieser Studie wurden unterschiedliche Arten von Monomeren entworfen und synthetisiert, deren molekulare Struktur folgende gemeinsame Merkmale beinhaltet:

- (i) eine Phenyl- oder Perfluorophenylgruppe, die zu einer geordneten Organisation der Monomere im Kristall führt,
- (ii) eine Diacetylen- oder Triacetyleneinheit, die im kristallinen Zustand topochemisch polymerisierbar ist,
- (iii) eine flexible Verknüpfung (z. B. eine Estergruppe), die die beiden vorhergehenden Einheiten verbindet.

Verschiedene alkylierte oder nicht alkylierte Bis(benzoat)- oder Bis(perfluorobenzoat)- sowie entsprechende gemischt substituierte Di- oder Triacetylene wurden dargestellt. Bei einigen Derivaten wurden Alkyloxy-Ketten eingeführt, um die Löslichkeit des Polymers im Falle einer erfolgreichen Polymerisation zu erhöhen und zu untersuchen, ob die Einführung dieser Alkyloxy-Ketten mit der durch die Phenyl-Perfluorophenylinteraktion vermittelten Geometrie des Kristalls vereinbar ist.

Eine Untersuchung der Kristallstrukturen der Monomere zeigte, dass die Phenyl-Perfluorophenyl-Interaktion ein zuverlässiges "supramolekulares Synthon" in der Hinsicht ist, dass in den meisten Fällen eine charakteristische Stapelung der Phenyl- und Perfluorophenylgruppen beobachtet wurde und dass die Phenyl- und Perfluorophenylgruppen die Anordnung der Di- und Triacetylengruppen im Kristall zuverlässig in eine für die topochemische Polymerisation günstige Orientierung brachten. Dieser Effekt war weder von der Anzahl der Dreifachbindungen noch von der Art der Substituenten abhängig.

Durch die erfolgreiche Polymerisation der Monomere konnte die wichtige Rolle der Phenyl-Perfluorophenyl-Wechselwirkung für die Organisation der Monomere im Kristall nachgewiesen werden. Aus einem Cokristall von Bis(benzoat)- und Bis(perfluorobenzoat)-substituierten Diacetylen-Monomeren wurde nach erfolgter Polymerisation ein neuartiges, streng alternierendes Diacetylen-Copolymer erhalten.

Dabei ordnete die Phenyl-Perfluorophenyl-Wechselwirkung die beiden unterschiedlichen Monomere nicht nur im Kristall in der korrekten Geometrie an, sondern beeinflusste auch die Richtung der erfolgten Polymerisation. Analog wurde ein neuartiges lösliches Poly(diacetylen) aus einem 4-Dodecyloxybenzoyl-substituierten und perfluorobenzoylierten Monomer dargestellt. In diesem Fall überwog die Stapelung der Phenyl- und Perfluorophenylgruppen den Einfluss der Dodecyloxy-Einheiten, die aber die Löslichkeit des erhaltenen Polymers deutlich erhöhten. Die Strukturen der beiden Polymere konnten mit NMR- und Raman-Spektroskopie sowie mittels Röntgenkristallographie zweifelsfrei aufgeklärt werden.

Oligo(ethylenoxid)-substituierte Diacetylen-Monomere wurden dargestellt, um zusätzlich zu der oben genannten Untersuchung der Phenyl-Perfluorophenyl-Interaktion in Kristallen dieselbe auch in selbstorganisierten eindimensionalen Aggregaten in wässriger Lösung zu untersuchen und zur anschliessenden topochemischen Polymerisation zu nutzen. Während allerdings die Phenyl-Perfluorophenyl-Interaktion in Kristallen die Geometrie der Monomere zuverlässig beeinflusst, ist sie anscheinend zu schwach, um die Ausbildung definierter Nanostrukturen in Lösung zu ermöglichen.